第6章　NMR

§6.1　一般的考察

^{3}HeにおけるNMRの実験については§4.6にのべた。特に横共鳴の共鳴振動数ωは

$$\omega^2 = \gamma^2 \mathcal{H} + \omega_0^2(T)$$

で与えられた。ここで$\omega_0 = \gamma \mathcal{H}_{eff}$と書くと$\mathcal{H}_{eff} \sim 30G$となりかなり高い磁場に相当していることに注意したい。

一般的な立場からNMR吸収について考える[3]。まず次の定理がなり立つ。

定理：全磁化$\hat{\underset{\sim}{M}}$，磁場のないときのハミルトニアンを$\hat{H}_0$とするとき$[\hat{\underset{\sim}{M}}, \hat{H}_0] = 0$ならば吸収線は必ず$\omega = \gamma \mathcal{H}$のところにでる。

（証明）　振動磁場（x方向に偏極しているとする）をふつうの摂動論で扱うとエネルギーの吸収がおこるためには，次の二つの条件をみたす少なくとも二個の状態$|n>$，$|m>$が存在しなければならないことが分かる。

(1)エネルギー差：$E_n - E_m = \hbar\omega$

(2)行例要素$<n|\hat{M}_x|m> \neq 0$

但し$|n>$，$|m>$は外部磁場を含むハミルトニアン$\hat{H}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\underset{\sim}{M}} \cdot \underset{\sim}{\mathcal{H}}$$

の固有状態である。ここで次の量を考える。

$$[[\hat{M}_x, \hat{H}], \hat{H}] = \gamma^2 \hbar^2 \mathcal{H}^2 \hat{M}_x$$

$|n>$，$|m>$で行列要素をとると

$$\{(E_n - E_m^2) - \gamma^2 \hbar^2 \mathcal{H}^2\}, <n|\hat{M}_x|m> = 0$$

(2)から　$E_n - E_m = \gamma \hbar \mathcal{H}$

(1)から　$h\omega = \gamma \hbar \mathcal{H}$　　　$\therefore \quad \omega = \gamma$

よって〔$\hat{\underset{\sim}{M}}$, $\hat{H}$〕$=0$ ならば，$\omega=\gamma$ のみが可能である。

q. e. d.

^{3}He において重要な力はハード・コアと van der Waals 力である。これらは $\hat{\underset{\sim}{M}}$を保存する。よってこれだけでは実験の結果は説明できない。では $\hat{\underset{\sim}{M}}$を保存しない力は何か？一番大切なものは原子核間に働く磁気相互作用つまり双極子・双極子相互作用である。

$$\hat{H}_D=\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{\gamma^2\hbar^2}{|r_{ij}|^2}\{\underset{\sim}{\sigma}_i\cdot\underset{\sim}{\sigma}_j-3(\underset{\sim}{\sigma}_i\cdot\hat{\underset{\sim}{r}}_{ij})(\underset{\sim}{\sigma}_j\cdot\hat{\underset{\sim}{r}}_{ij})\}$$

ここで $\sigma=\frac{1}{2}\times$ (Pauli 行列)，$\hat{r}_{ij}=\underset{\sim}{r}_{ij}/|\underset{\sim}{r}_{ij}|$ である。$\hat{H}_D$があるときにも全角運量 $\hat{\underset{\sim}{J}}=\hat{\underset{\sim}{L}}+\hat{\underset{\sim}{S}}$は保存されるが $\hat{\underset{\sim}{L}}$と $\hat{\underset{\sim}{S}}$とは別々には保存量でない。これから $\hat{\underset{\sim}{M}}$も保存されない。

$\hat{H}_D$ 以外にも $\hat{\underset{\sim}{M}}$を保存しない相互作用があるかも知れない。金属中の RKKY相互作用に当たるものが^{3}He のような絶縁性液体にも存在する。これは原子核の双極子場によって分極した電子が隣りの原子核の双極子と相互作用することによる。もちろん絶縁体であるからこの相互作用は $\hat{H}_D$ と同程度かそれよりも小さい。しかしその対称性は双極子相互作用と同じであるから $\hat{H}_D$ の中に含ませておけばよい。(もっとも薄膜の場合には RKKY型の相互作用の方が $\hat{H}_D$より強くなる可能性はある。) $\hat{H}_D$の強さの目安は

$$g_D\equiv\left(\frac{\gamma^2\hbar^2}{a^3}\right)\sim10^{-7}\,\mathrm{K}$$

で与えられる。ここで a は平均原子間距離である。

双極子相互作用による有効磁場$\mathcal{H}$は古典的には一見次のように考えられる。

$$\sim\sum_j\frac{\gamma\hbar}{|r_{ij}|^3}\sim z\frac{\gamma\hbar}{a^3}\sim0.5\,z\mathrm{G}$$

ここで z は最近接粒子の数である。$z\lesssim12$ とすれば $\mathcal{H}_D\leq6\,\mathrm{G}$ となり，これでは上述の $\mathcal{H}$eff ~30G は説明できないことになる。しかし NMR シフトの現象は実は量子内学的ななものでありこのような古典的な議論は使えない。(つまり双極子場の量子力学的揺動がきくので $\omega\sim\gamma\mathcal{H}_D$の形には書けない。)

§6.2　理論の比較

NMRシフトについて今までに十位の論文がでたが大別して次の四つに分けられる。（表8－1参照）

① Anderson, Verma and Werthamer

古典的運動方程式の方法で考えるので^{3}Heの量子力学的効果は入らない。

② Leggett

断熱近似（あとで詳しくやる。）

③ Maki and Ebisawa

ESPのみの議論。Green函数を用いて運動方程式の方法でやる。

④ Takagi

磁場Hの大きい場合の横共鳴についてのみであるが，非等方的超流動体の仮定は用いてなく普遍的な議論である。

少くとも①②③は互いに全く違った考え方に基いている。具体的に比較してみよう。

まず（6・1）式が$\mathcal{H}$によらず普遍的に成立するかどうかという問題に対しては$\mathcal{H}\to 0$のとき

Anderson：第二項も0となり$\omega\to 0$，つまり（6・1）はだめ

Leggett　：ABMの場合には（6・1）は$\mathcal{H}\to 0$まで有効

一方$\mathcal{H}\to$大のときにはTakagiによると任意の状態で（6・1）は正しい。

次に横共鳴については①～③はほとんどあらゆる点で異なった予言をしているのでこれに関する実験が出ればどの考えが正しいかわかるであろう。

§6.3　定性的理論

定性的な考え方には四つの理論に共通する側面があるのでそれを以下に述べよう。例としてABM型の状態を考えてみよう。この状態は$\underset{\sim}{d}(\underset{\sim}{n})=\underset{\sim}{d}f(\underset{\sim}{n})$の形に書ける。ここで$\underset{\sim}{d}$はCooper対のスピン量子化軸である。（つまり$\underset{\sim}{d}$の方向に対して$S_z=0$なる方向である。）系の状態は次の四つのベクトルを用いてきめられる。

$\underset{\sim}{S}$, $\underset{\sim}{L}$, $\underset{\sim}{d}$, $\underset{\sim}{\ell}$

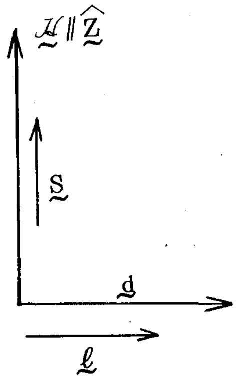
但し$\underset{\sim}{\ell}$はCooper対の軌道角運動で$f(\underset{\sim}{n})$によってきまる。NMRの問題で重要なのは

表 8－1

	① (Anderson, V+W)	② (Leggett)	③ (Maki & Ebisawa)	④ (Takagi)
Claimed region of validity	General	General ($\mu H \ll \Delta$)	ESP only	$\rightarrow\infty$ transv case
Method	classical eq. of motion	Adiabatic approximation	Greens function (RPA)	Exposion in g_D
Special Features	Emphasizes susceptibility anisotropy	Emphasizes kinetic relations between S and T	No relaxation	No assumptions about BCS nature of state
dependence of ω_{transv} (ABM)	$\gamma^2\mathcal{H}^2+\dfrac{\omega_0^2}{1+\beta\omega_0^2/\gamma^2}$	$\gamma^2\mathcal{H}^2+\omega_0^2$	(complicated)	$\dfrac{\gamma^2\mathcal{H}+\omega_0^2}{(\mathcal{H}\rightarrow\infty)}$
Longitudinal resonance (ABM)	NO	YES	YES	———
Longitudinal resonance (BW)	NO	YES	———	———

predictions

$\underset{\sim}{S}$, $\underset{\sim}{d}$, $\underset{\sim}{\ell}$である。$\underset{\sim}{S}$は外部磁場$\mathscr{H}$があれば$\underset{\sim}{S}/\!/\mathscr{H}(/\!/\underset{\sim}{z})$となる。$\hat{H}_D$を考えなければ$\underset{\sim}{\ell}$の方向はきまらない。しかし$\hat{H}_D$を考えると$\underset{\sim}{\ell}/\!/\underset{\sim}{d}$の方向にきまってしまう。これを図示したのが8－1図である。（註．ＡＢＭ型の状態では$\underset{\sim}{d}$の方向はFermi 面上どこでも同じである。）



ＮＭＲの実験では$\underset{\sim}{S}$に摂動を加えるので$\underset{\sim}{S}$及び$\underset{\sim}{d}$は変化をうける。$\underset{\sim}{\ell}$は双極子相互作用によって$\underset{\sim}{d}$と結合しているが，これは弱いので$\underset{\sim}{S}$と$\underset{\sim}{d}$が動く間に$\underset{\sim}{\ell}$はほとんど変らない。そこで$\underset{\sim}{\ell}$は固定されているとして考えればよい。このため$\underset{\sim}{\ell}$と$\underset{\sim}{d}$の相対的方向が変わり，双極子エネルギーが変化する。つまり$\underset{\sim}{S}$と$\underset{\sim}{d}$が変わるためにはZeemann エネルギー以外に双極子エネルギーを加えなければならない。これからシフトがでてくるわけである。$\underset{\sim}{S}$と$\underset{\sim}{d}$の運動の詳しい様子についてはまだ議論があるが以下（§6．4）で私の論文に従って詳しく解説しよう。

§6．4　Leggett理論

以下の議論ではＡＢＭに限らず一般の超流動状態を考える。

(1) Kinematic relations

平衡状態では$\underset{\sim}{d}(\underset{\sim}{n})$は古典的ベクトルとみなしてよいが，ＮＭＲを考えるときには$\underset{\sim}{d}(\underset{\sim}{n})$は変化するので動的変数，即ち量子力学的演算子と考えなければならない。そこで次の演算子を定義する。

$$T_i(\underset{\sim}{n}) \equiv \sum_{\alpha\beta} \int a_{-p\alpha}(\sigma_i\sigma_z)_{\alpha\beta}\, a_{p'\beta}\, \delta(\underset{\sim}{n}-\underset{\sim}{n}')\, \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^2}$$

（註）分母の$(2\pi\hbar)^2$はまちがいではない。こうすれば$T_i(\underset{\sim}{n})$は角運動量の次元をもつ。$\hat{\underset{\sim}{T}}(\underset{\sim}{n})$の平衡状態での期待値は$\underset{\sim}{d}(\underset{\sim}{n})$になる。$<\underset{\sim}{T}(\underset{\sim}{n})>=\underset{\sim}{d}(\underset{\sim}{n})$ $T_i(\underset{\sim}{n})$と$\underset{\sim}{S}$の交換関係は

$$\left.\begin{aligned} &[S_i,\ T_j(\underset{\sim}{n})] = i\hbar\varepsilon_{ijk}T_k(\underset{\sim}{n}) && ① \\ &[S_i,\ S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k && ② \end{aligned}\right\} \quad (6.3)$$

$$[T_i(\underset{\sim}{n}),\ T_j(\underset{\sim}{n'})] = 0 \qquad ③$$

$$[T_i(\underset{\sim}{n}),\ T_j^{+}(\underset{\sim}{n'})] \neq 0 \qquad ④$$

（④の右辺は少し複雑であるから省略するが，オーダは$\hbar S$である。以下の計算に必要なのは①と③である。）

ここで$\underset{\sim}{S}$，$\underset{\sim}{T}$は共にマクロな量であることに注意しよう。つまり①〜④の右辺は左辺に比べて無視できる。従って，交換関係を用いて$\underset{\sim}{S}$，$\underset{\sim}{T}$の運動方程式を作ったあとでは，交換関係を無視し，$\underset{\sim}{S}$，$\underset{\sim}{T}$を古典的ベクトルとみなしてよい。交換関係を用いて運動方程式を作るときに量子力学的な性質が入ってくる。）

(2) 断熱近似

系の動的現象を考えるときに重要な時間スケールは

(i) T_1（全スピン $\underset{\sim}{S}$の緩和時間）

正常^{3}Heでは数分ないし数時間でありミクロな立場からみると大変長い。A相に入ってもT_1はあまり変らないと考えられるので$T_1\to\infty$と考えてよい。

(ii) $\hbar/\Delta$（inverse gap frequency）

超流体密度と常流体密度が平衡からずれると$\hbar/\Delta$で平衡値にもどる。$\hbar/\Delta\sim h/\Delta$ $k_BT_c\sim10^{-8}$ secs. である。

(iii) τ（準粒子の緩和時間）

準粒子の分布が平衡値にもどるのに要する時間である。熱伝導・粘性・スピン拡散などの係数に入ってくる寿命と同じオーダである。A相への転移点T_{AN}の近くではスピン拡散の寿命から評価すると$\tau\sim3\times10^{-8}$ secs. $T<T_{AN}$では正常成分が減少するのでτは大きくなるが超音波吸収のデータによると$T=T_{AB}$まで下っても5〜6倍くらいのちがいがあるだけである。そこで$\tau\sim3\times10^{-8}-2\times10^{-7}$ secsとしてよい。

(iv) ω_0^{-1}（シフトに相当する時間）

実験から$\omega_0^{-1}\geq10^{-6}$ secs

である。以上により

$$\hbar/\Delta,\ \tau \ll \omega_0^{-1} \ll T_1$$

となる。つまりNMRの問題では，常流体と超流体の相対的な密度と準流子の分布は平衡にあるとしてよく，一方全スピンは全く緩和しないと考えてよい。

まず外部磁場$\mathscr{H}=0$の時を考える。あるスピン分極$\underset{\sim}{S}$があるとしよう。T_1大ゆえ双極子相互作用がなければ$\underset{\sim}{S}$は変らない。双極子相互作用を考えると$\underset{\sim}{S}$は変わり，交換関係によって$\underset{\sim}{S}$と結びついている$\underset{\sim}{T}$もかわる。$\underset{\sim}{S}$と$\underset{\sim}{T}$の変化の特徴的な時間ω_0^{-1}は長いから上述のように，$\underset{\sim}{S}$，$\underset{\sim}{T}$以外は平衡値に達してしまう。あとで示すように$\underset{\sim}{T}$はある種の才差をするだけである。van der Waals 力とハード・コア力から来るエネルギーは$\underset{\sim}{T}$の方向によらないので$\underset{\sim}{T}$の才差運動によって変化するエネルギーは次の二つである。

(a) $\underset{\sim}{S}$によるエネルギー

$$E(\underset{\sim}{S})=\frac{1}{2}\gamma^2\chi^{-1}S^2$$

（χは平衡値のスピン帯磁率）

(b) Dipoleエネルギー

$$H_D=-\int\frac{d\Omega}{4\pi}\left\{|T(\underset{\sim}{n})|^2-3\,|\underset{\sim}{n}\cdot T(\underset{\sim}{n})|^2\right\}$$

従って有効ハミルトニアンは

$$H_{eff}=E(\underset{\sim}{S})+H_D\{\underset{\sim}{T}(\underset{\sim}{n})\}-\gamma\underset{\sim}{S}\cdot\mathscr{H}_{rf}(t)$$

で与えられる。磁場があるときも同様であって$\mathscr{H}_{rf}(t)$を　$(t)=\mathscr{H}+\mathscr{H}_{rf}(t)$でおき変えればよい。$\gamma\mathscr{H}\gg\omega_0$のときにはNMRの特徴的時間は$\gamma\mathscr{H}$で与えられるが，$\hbar/\Delta$，$\tau\ll(\gamma\mathscr{H})^{-1}$である限り$\gamma\mathscr{H}\leq\omega_0$のときと同様に考えてよい。

ここで上の有効ハミルトニアンについて一言注意しておく。χは本当の平衡では等方的である。しかしNMRの実験のときには$\underset{\sim}{S}$と$\underset{\sim}{T}$は平衡値からずれるのでχはテンソルとなり，$E(\underset{\sim}{S})\simeq\frac{1}{2}\gamma^2\chi_{ij}^{-1}S_iS_j$（$\chi_{ij}$は$\underset{\sim}{T}$の函数）としなくてはならない。しかしこの効果はあまり重要でない。たとえばABM型，BW型のときには影響を与えないし，T_C近傍ではいつもきかない。そこで以下ではχは等方的であると考える。（もっとも歴史的観点からいえば重要なことであるかもしれない。というのは理論の初期の段階で理論①と②の間でこの効果をめぐって少々混乱を起こしたからである。）こうして我々の問

題は交換関係 (6・3) と有効ハミルトニアン

$$H_{eff}\{\underset{\sim}{S},\underset{\sim}{T}\} = \frac{1}{2}\gamma^2\chi^{-1}S^2 - \gamma S\cdot\mathscr{H}(t) + H_D\{\underset{\sim}{T}\} \qquad (6.4)$$

によって完全に定義された。

(3) 運動方程式とその解

(6・3) と (6・4) から $\underset{\sim}{S}$ と $\underset{\sim}{T}$ の運動方程式を計算すると

$$\frac{d\underset{\sim}{S}}{dt} = \underset{\sim}{S}\times\underset{\sim}{\mathscr{H}}(t) + R_D \qquad (6.5)$$

$$R_D \equiv \int\frac{d\Omega}{4\pi}\left\{\underset{\sim}{T}(\underset{\sim}{n})\times\frac{\delta H_D}{\delta\underset{\sim}{T}(\underset{\sim}{n})} + c.c.\right\}$$

$$\frac{d\underset{\sim}{T}(\underset{\sim}{n})}{dt} = \underset{\sim}{T}(\underset{\sim}{n})\times\underset{\sim}{H} \qquad (6.6)$$

$$\underset{\sim}{H} \equiv -\frac{\partial E}{\partial\underset{\sim}{S}} = -\gamma^2\chi^{-1}\underset{\sim}{S} + \gamma\underset{\sim}{\mathscr{H}}(t)$$

但し $\underset{\sim}{T}$ の運動方程式を求める際に H_D からの寄与 ($\sim g_D\underset{\sim}{S}$) は $E(\underset{\sim}{S})$ からの寄与 ($\sim\gamma^2\chi^{-1}\underset{\sim}{S}\sim\varepsilon_F\underset{\sim}{S}$) に比べて, ($g_D/\varepsilon_F\sim 10^{-7}$) ので無視した。平衡状態では $\underset{\sim}{H}=0$ $\underset{\sim}{T}=$ const である。(6・6) はよく知られたスピンの才差運動の式と同じではなくむしろろ Josephson の方程式に似ている。(→文献 5 の最後)

普通の NMR の実験では $\mathscr{H}_{rf}$ は小さいので $\underset{\sim}{S}$ の平衡からのずれは小さく $\underset{\sim}{H}$ も小さい。従って運動方程式を線形化して解くことができる。計算は容易だから省略して結果を述べる。一般には二つの横共鳴がでてくる。しかし ABM の場合には一方の共鳴は零となり一方しか観測にかからない。もう一つの方は

$$\omega^2 = \gamma^2\mathscr{H}_0^2 + \omega_0^2(T) \qquad (6.7)$$

$$\omega_0^2(T) = -\gamma^2\chi^{-1}\sum_{i=xy}\langle[S_i[S_i, H_D]]\rangle$$

と書ける。縦共鳴もあらわれる

$$\omega_{/\!/}^2 = \omega_0^2(T) \tag{6. 8}$$

となる。横共鳴のシフトと縦共鳴が同じになるのはCoopen対の波動函数 $f(\underset{\sim}{n})$ に軸対称性を仮定したからである。

$$<[S_i[S_i, H_D]]> \sim 0(<H_D>)$$

であるから $\omega_0^2 \sim -\gamma^2\chi^{-1}<H_D>$ である。P波を仮定して $T \leq T_C$ で考えると

$$\omega_0^2 = \frac{1}{5}A\gamma^2(1+\frac{1}{4}Z_0)(\frac{dn}{d\varepsilon})a\overline{R}^2(k_BT_C)^2[\ell n(1.14\varepsilon_c/\kappa_BT_C)]^2(1-\frac{T}{T_C})$$

$$A \simeq 28\pi,\quad a = \Delta C/(\Delta C)_{BCS} \sim \frac{3}{2}(\text{P波}) \tag{6 9}$$

$\overline{R}^2$：真の粒子からLandauの準粒子にうつるときのくりこみ因子で自由Fermi 気体ででは $\overline{R}^2 = 1$

$\varepsilon c \sim 1K$：BCS切断エネルギー（P波以外を考えても，最初の因子1/5が変わるだけである。）従って，

$$\nu_0^2 = \frac{\omega_0^2}{4\pi^2} \simeq \overline{R}^2 \times 5 \times 10^{10}(H_z)^2(1-\frac{T}{T_C}) \tag{6. 10}$$

となり横共鳴の実験結果（6・1）とよく合う。

（$\overline{R}^2 = 1$ととるとぴったり合うがこれは偶然であろう。）

BW型のときには $\sum_{i=xy}<[S_i[S_i, H_D]]> = 0$ となるので横共鳴シフトはない。縦共鳴はABMより少し高い周波数に出る。

A相での実験は，$\omega^2 - \gamma^2\mathcal{H} = \omega_{/\!/}^2$（つまり横共鳴のシフトと縦共鳴の周波数が等しい）となっているのでA相はABM型と考えられている。またB相については現在ConellとLa Jollaで縦共鳴の実験が行なわれている。

§6.5　吸収線巾についてのコメント（定性的）

§ でのべたように巾はかなり小さい。我々の用いた断熱近似がかなりよいことを示している。この事情は，たとえば正常 ^{3}He の第一音波（$\omega\tau \ll 1$）と比べられるだろう。微

視的な原子の運動は非常に複雑で，働く力は Fermi 面上で一様でない。従って Fermi 面の零音波的な変形がおこる。しかしこの変形は時間 τ の間に普通の Fermi 面に緩和してしまう。従って減衰は $\omega^2\tau$ の程度になり，$\omega\tau \ll 1$ では小さい。つまり鋭い共鳴になる。金属中の音波に対する電子の効果を考えるときも同様である。電子の寿命 τ は音波の（周波数）$^{-1}$ に比べて短い（$\omega\tau \ll 1$）ので電子はほとんどいつも局所平衡にある。そのため $\omega^2\tau$ 程度の小さな減衰しか起らない。

我々の議論でパラマグノンをあらわに考えなかったのも，これと同じ理由による。パラマグノンの代表的周波数は $\omega_p \sim \frac{1}{20}$ G/h で NMR 周波数に比べて非常に大きい。従ってパラマグノンの効果は理論のパラメタ（$\Delta, \omega_0(T), \chi$ など）の中に含まれてしまってあらわにはでてこない。

このように断熱近似にあてはまる条件 $\omega\tau \ll 1$ は少なくとも実験的にはよく満たされており，理論的にも，共鳴の周波数，共鳴の個数，縦共鳴の有無，などを問題とする限り十分いい近似である。$\omega\tau = 0$ では巾は 0 となるので，巾を考えるためには少なくとも $\omega\tau$ の一次まで考える必要がある。双極子相互作用のため Fermi 面上の異なった点における準粒子のスピンのうける力はちがう。このためスピン分極は Fermi 面で一様でなくなり，これが有限の時間 τ で緩和するために巾がでる。この効果を扱うには $\underset{\sim}{S}$ でなく $\underset{\sim}{S}(\underset{\sim}{n})$ の運動をきちんと考えなくてはならないので詳細な計算はむずかしい。もっともスピン分極が一様でなくなると今考えている部分波とは異なる部分波がまじってくるため，このような機構が働く確率が小さくなるかもしれない。

参考文献（第6章）

1） A. J. Leggett, Phys. Rev. Letters. 29, 1227 (1972)

2） P. W. Anderson, Phys. Letters. 30, 368 (1973)

3） A. J. Leggett, J. Phys. C 6, 3187 (1973)

4） 〃 Phys Rev. Letters. 31, 351 (1973)

5） 〃 Ann. Phys. (N.Y) to be published

6） K. Maki and H. Ebisawa, Progr. Theor. Phys. 50, 1452 (1973), 51, 690 (1974); preprint

7) S. Takagi. Progr. Theor. Phys. 51, 635 (1974)

8) C. Verma and N. R. Werthamer, Phys. Rev. to be published